

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-221741
(43)Date of publication of application : 05.09.1989

(51)Int.Cl. G03C 5/24
G03C 5/00
G03F 1/00
H05K 3/06

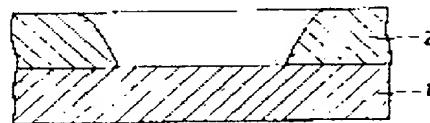
(21)Application number : 63-045778 (71)Applicant : UBE IND LTD
(22)Date of filing : 01.03.1988 (72)Inventor : NAKAJIMA KOHEI
NISHIO KAZUAKI
KOYAMA TOSHIYA

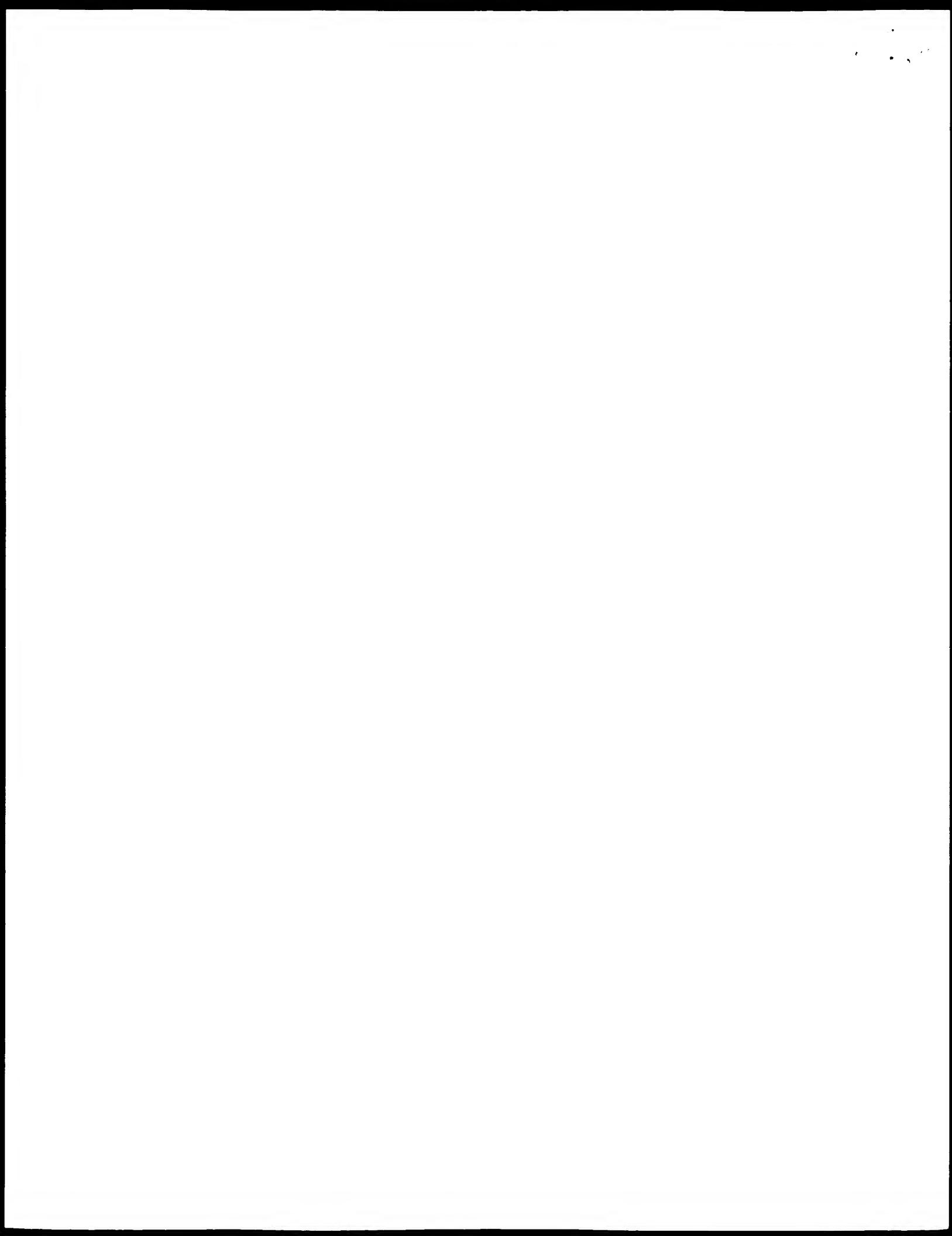
(54) FORMATION OF POLYIMIDE PATTERN LAYER AND RINSING SOLUTION USED FOR SAID FORMATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the edge of a photoset polyimide pattern layer formed on a substrate roundish by immersing the substrate in a specified rinsing soln. for forming a photoset polyimide pattern layer to rinse the substrate and carrying out heat treatment at a high temp.

CONSTITUTION: A photosensitive polyimide layer on a substrate is patternwisely photoset by exposure and the unexposed part is removed with a developing soln. to carry out development. The substrate 1 having a formed photoset polyimide pattern layer 2 is rinsed by immersion in a rinsing soln. for forming a photoset polyimide pattern layer contg. 5W30vol.% prim. aliphatic amino compd. and 2W20vol.% aprotic basic solvent. The substrate 1 is then heat-treated at a high temp. The peripheral part of the pattern layer 2 is inclined to the substrate 1 and the corner is made roundish, so the breaking of a wire on the pattern layer is prevented when a multilayered circuit board is produced.





④ 公開特許公報 (A)

平1-221741

④ Int.Cl.

G 03 C	5/24
	5/00
G 03 E	1/00
G 05 K	3/06

④ 請求記号

3 2 1
3 3 1
G 0 4

④ 実用新案番号

7267-2 H
7267-2 H
H-7204-2 H
H-6921-5 B

④ 公開 平成1年(1989)9月5日

④ 審査請求 天請求 請求項の数 2 (全7頁)

④ 発明の名称 ポリイミドバターン層の形成法およびその方法に使用するリンス液

④ 類似類 昭63-45778

④ 优先権 昭63(1988)3月1日

④ 発明者 中島 順一	千葉県市原市三井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内
④ 発明者 西尾 一豊	千葉県市原市三井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内
④ 発明者 小山 俊哉	千葉県市原市三井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内
④ 代理人 宇部興産株式会社	山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明細書

1. 発明の名称

ポリイミドバターン層の形成法およびその方法に使用するリンス液

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上の感光性ポリイミド層を露光して適当なバターン状に光硬化し、次いで未露光部分を現像液で除去する現像を行った後、

光硬化したポリイミドバターン層の形成された基板を、1級の脂肪族アミノ化合物5~30容量%と、非プロトン性塩基性溶媒2~20容量%とを少なくとも含有する光硬化ポリイミドバターン層形成用リンス液に浸漬して、前記基板をリシヌスし、

最後に、前記リンス液から取り出された光硬化ポリイミド層を有する基板を、高温で加熱処理することを特徴とするバターン形成法。

(2) 1級の脂肪族アミノ化合物5~30容量%と、非プロトン性塩基性溶媒2~20容量%とを含有することを特徴とする光硬化ポリイミドバターン層形成用リンス液。

ーン層形成用リンス液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、感光性ポリイミド樹脂を使用して基板上に光硬化ポリイミドバターン層を形成する方法、およびそのポリイミドバターンを基板上に形成する際に使用する特定の組成のリンス液に関する。

この発明の方法は、前記の光硬化ポリイミドバターン層が、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れ、且つ、微細なバターン層（膜）として形成されうるので、半導体工業における固体素子への绝缘膜や、パッケージング膜の形成、あるいは、半導体の集積回路や多層プリント配線板などの層間绝缘膜などを形成するのに好適に使用することができる。

(従来技術の説明)

芳香族ポリイミドは、その耐熱性、電気的特性、導電的特性などから電子部品への適用に適した有機材料である。更に、芳香族ポリイミドに感光性

を付与すれば、パターン化に別の感光性樹脂層を使用して、その現像、エッチングをする必要がなくなり作業工程の合理化がなされるため、ポリイミドに感光性を付与することについて検討がなされてきた。

芳香族ポリイミドに感光性を付与する方法としては、芳香族ポリイミドは一般に有機溶媒に難溶であるので、感光性を付与するために、可溶性のポリイミド前駆体（芳香族ポリアミック酸）を用いる方法が知られている。

例えば、特開昭54-115216号公報及び特開昭54-116217号公報に記載されている「架橋性基を可溶性ポリイミド前駆体に化学的に結合する方法や、特開昭54-145794号公報及び特開昭57-168342号公報に記載されている芳香族ポリアミック酸に架橋性单量体を混合する方法などがある。

しかし、上記の何れの方法も、光硬化後、加熱処理によりポリイミド前駆体のイミド閉環を行う必要があり、その際に、イミド閉環に伴う脱水と

架橋性基成分の揮散による体積収縮とによって、膜厚の損失及び寸法精度の低下がかなり起こることが避けられないという欠点があった。

上述のイミド閉環に伴う体積収縮による寸法精度の劣化を防ぐために、可溶性ポリイミドに架橋性基を化学的に結合した感光性ポリイミドが、特開昭58-23821号公報及び特開昭61-59334号公報において提案されている。

しかしながら、上記の感光性ポリイミドにより得られる基板上の光硬化パターン層は、膜厚の損失、寸法精度の低下がかなり改善されているが、反面、第2図に示すように、パターン層のエッジ（前記感光性ポリイミド層の未露光部分を現像により除去した部分2の周辺部）が基板1に対して垂直またはそれ以上になり、層間絶縁膜などとして形成された感光性ポリイミドの光硬化パターン層2の上にさらに金属の薄膜加工（配線加工）を施し配線する場合には、そのパターン層のエッジ部の角で断線するなどの恐れがあった。

そのために、光硬化ポリイミドパターン層形成

の際に露光角度などを変えることによりパターン層のエッジ部分の角を鈍角状とする方法もとられていたが、必ずしも充分なものではなかった。

〔解決しようとする問題点〕

従って、本発明の目的は、耐熱性、寸法安定性に優れた光硬化ポリイミドパターン層を形成する方法において、そのパターン層のエッジ部分が、垂直なエッジとならず鈍角状で滑らかなエッジとができるような、感光性ポリイミド層からその光硬化されたポリイミドパターン層を容易に形成する方法を新たに提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

この第1の発明は、基板上の感光性ポリイミド層を露光して適当なパターン状に光硬化し、次いで未露光部分を現像液で除去する現像を行った後、

光硬化したポリイミドパターン層の形成された基板を、1級の脂肪族アミノ化合物5～30容量%と、非プロトン性塩基性溶媒2～20容量%とを少なとも含有する光硬化ポリイミドパターン層形成用リンス液に浸漬して、前記基板をリ

ンスし、

最後に、前記リンス液から取り出された光硬化ポリイミド層を有する基板を、高温で加熱処理することを特徴とする光硬化ポリイミドからなるパターンの形成法に関するものであり、さらに、

第2の発明は、1級の脂肪族アミノ化合物5～30容量%と、非プロトン性塩基性溶媒2～20容量%とを含有することを特徴とする光硬化ポリイミドパターン層形成用リンス液に関するものである。

この発明のパターン形成法によれば、第1図に示すように、基板1の上に形成されたパターン状光硬化層2の周辺部分は、基板に対して傾斜しており、角が滑らかに湾曲している状態となるので、多層の配線板を製造する場合にパターン層上の配線の切断などが生じることが少ない。

この発明のパターン形成法において使用されるリンス液における1級の脂肪族アミノ化合物は、プロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミンなどの1級有機モノアミン化合物、エチル

シジアミン、トリメチレンジアミンなどの主級有機アミン化合物等が挙げられ、これらを單独で又は2種以上混合して使用することができる。

このアミン化合物の使用割合は、10%以下の含有量に対して0～3.0容積%、好ましくは0.0～0.5容積%程度であり、このアミン化合物の含有量が余り少ない過ぎると、バターンエッジの角が彎らかな曲線状態とはならず、また、非アコトノ性塩基性溶媒の含有量が余りに多くなり過ぎると、バターン層の寸法が変化してしまうので適切ではない。

また、前記のトリクロロ酢酸における非アコトノ性塩基性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリオール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチレンジカルボアミドなどを挙げることができ、これらを単独又は2種以上混合して使用することができる。

この非アコトノ性塩基性溶媒の使用割合は、0～3.0容積%、好ましくは0.0～1.5容積%であり、この非アコトノ性塩基性溶媒の含有量が少ないと、

バターンエッジの角が彎らかな曲線状態とはならず、また、非アコトノ性塩基性溶媒の含有量が余りに多くなり過ぎると、バターン層の寸法が変化してしまうので適切ではない。

また、前記のトリクロロ酢酸には、その他の溶媒として、メタスルホン酸ナトリウム、2-ブロバソール、エチレンジアコール、エチルセロソルブ、アセチルセロソルブ、ジニトリルアコール、ニトリルビドール、ピチルカルボビドール、アセト酸、チオグリコールなどの溶剤と、これらの非溶媒を混合して使用することができる。

この発明のバターン形成法において使用される感光性アリドミドとしては、環錠性基を有する可溶性の芳香族ポリマーであることが好ましく、例えば、特開昭51-167630号公報、特開昭51-156924号公報に記載されているような、芳香族テトラカルボン酸成分に、環錠性官能基を有する芳香族ジアミン化合物を少なくとも30モル%、好ましくは40モル%以上含有する芳香族ジアミン成分子を、有機極性溶媒中に重合し

て得られるポリマーが挙げられる。

上記の感光性ポリイミドについて更に詳しく説明すると、上記の感光性ポリイミドの製造に用いられる上記芳香族テトラカルボン酸成分としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸又はその二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸又はその二無水物、3,3',4,4'-ブレゾンテトラカルボン酸又はその二無水物、3,3,3',4'-ブレゾンテトラカルボン酸又はその二無水物、3,3,3',4'-ブレゾンテトラカルボン酸又はその二無水物などと挙げることができ、上記のテトラカルボン酸のエスチル化物、その酸の塩などでもよいが、特に、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

また、上記の感光性ポリイミドの製造に用いられる上記芳香族ジアミン化合物としては、例えば、3,5-ジアミノ安息香酸エチル(メタ-アクリレートエスチル、3,5-ジアミノ安息香酸エイ皮酸エスチル、2,4-ジアミノ安息香酸エイ皮酸エスチルなどの安息香酸エスチル類、あるいは、3,5-ジアミノペリジアル(メタ-アクリレート、2,4-ジアミノベンジル(メタ-アクリレートなどのペリジアルアクリレート等)を挙げることができる。

上記の感光性ポリイミドの製造に用いられる上記芳香族ジアミン化合物としては、上記の環錠性官能基を有していない芳香族ジアミン化合物を含有していてもよい。そのような環錠性官能基を有していない芳香族ジアミン化合物としては、例えば、4-アフェニルジアミン、4-アフェニルジアミン-2-チオブリレジアミン、3,5-ジアミノ安息香酸などのベンゼン環を1個有する芳香族ジアミン化合物、4,4'-ジアミノブフェニルエーテル、3,4'-ジアミノブフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジブフェニルエタノール、3,4'-ジアミノジブフェニルスルホン、3,4'-

ジンなどのベンゼン環を2個有する芳香族ジアミン化合物、1,4-ビス(4-アミノフェニルキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-アミノフェニルキシ)フェニルブロバジなどのベンゼン環を3個以上有する芳香族ジアミン化合物などを挙げることができる。

上記の感光性ポリイミドは、イミド化率(イミド結合を形成しうる結合の総数に対するイミド結合の数の比率を%)で示す)が、少なくとも50%以上、特に70%以上であり、さらに、対数粘度(濃度:0.5g./100ml(N,N-メチル-2-ピコリド):NMP、測定温度:30℃の温度で測定)が、約0.05~3、特に0.1~2程度の範囲内にあるものが好ましい。

前記の感光性ポリイミドは、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピコリジン:NMPなどのアミド系溶媒、または、ジメチルスルホキド、ジエチルスルホキド、ヘキサメチルホスホロアミド、ジグライムなどの有機極性溶媒に可溶性であり、

該有機極性溶媒に約1~40重量%程度の濃度まで溶解するものであればよい。

この発明のパターン形成法においては、例えば

(a) 基板上に感光性ポリイミド溶液を回転塗布機などで塗布し、常圧または減圧下に塗布層から溶媒を除去する乾燥を150℃以下、特に100℃以下の温度で行って、感光性ポリイミド層(固化層)を形成し、次いで、

(b) 適当なペターンマスクなどを通して紫外線、可視光線、電子線、X線などの活性な光線を照射してその感光性ポリイミド層を露光して適当なペターン状に光硬化し、その後、

(c) 光硬化後のポリイミド層から未露光部分を現像液で洗い落として除去する現像を行って、

(d) 光硬化ペターン層を形成することが好ましい。

前記の感光性ポリイミド溶液は、前述の感光性ポリイミドが前述のアミド系溶媒、有機極性溶媒などに約1~40重量%、特に2~30重量%程度の濃度で溶解しているものであればよい。

また、前記の感光性ポリイミド溶液には、必要に応じて、公知の増感剤、光重合開始剤等を添加することができ、そのような増感剤、光重合開始剤としては、例えば、ミヒラースケトン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、2-ヒ-ブチルアントラキノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルなどを挙げることができ、そして、その増感効果を高めるために、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、N,N-ジメチルアミノアントラニル酸メチルなどの増感助剤を添加することが好ましく、さらに、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ジ-(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサンなどのビスアジド化合物を増感剤として用いることもできる。

前記の感光性ポリイミド溶液には、必要に応じて、エチレン性不飽和基を有する光重合可能な化合物(单量体)を添加することができる。

前記の不飽和基を有する单量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブロビ

レンジブリゴールジ(メタ)アクリレート、トリメチコールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロルメタンテトラ(メタ)アクリレート、N,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリシート、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロー-S-トリアジン、トリス(ヒドロキシエチルアクリロイル)イソシアヌレートなどを挙げることができる。

さらに、前記の感光性ポリイミド溶液には、熱重合防止剤、接着助剤などを添加することもできる。

前記の現像液としては、前述のアミド系溶媒、シクロヘキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどの溶剤または、該溶剤とメタノール、ニタノールなどとの混合液などを用いることができる。

この発明のパターン形成法においては、前述のようにして得られた「光硬化ポリイミドのペターン層が形成されている基板」を、1級の脂肪族アミン化合物5~30重量%と、非プロトン性塩基

性溶媒 0 ~ 0.9 容量%とを少なくとも含有する光硬化ポリイミドパターン層を形成するものである。

前記の基板を浸漬するリンス液の温度は、5 ~ 50 °C、特に好ましくは 10 ~ 40 °C、さうに好ましくは 15 ~ 35 °C であることが好ましく、前記リンス液の温度が低くなり過ぎると、パターン層のエッジ部分の角が充分になくならず、滑らかにならないことがあるので好ましくない。また、前記リンス液の温度が高くなり過ぎると、力学強度が悪化することがあるので好ましくない。

また、前記の基板をリンス液に浸漬する時間は、10 秒間から 5 分間の範囲、特に 15 秒間から 3 分間の範囲であることが好ましく、前記の時間が短くなり過ぎると、パターン層のエッジ部分の角が充分になくならず、滑らかにならないがあるので好ましくない。また、前記の時間が長くなり過ぎると、パターン層の変形などが起こることがあるので好ましくない。

(実施例)

以下に、本発明で用いられる感光性ポリイミドの製造例及び本発明の実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明する。

なお、パターンの周辺部の傾斜壁の角度は、基板上に光硬化層のパターンが形成されたものを、ドライアイスで冷却し、基板毎に切断し、その切断面を、光学顕微鏡および SEM (走査型電子顕微鏡) で観察して、測定した。

製造例 1

N-メチル-2-ピコリドン (NMP) 31.3 g に、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 6.067 g、3,5-ジアミノ安息香酸ニチルメタクリル酸ニステル 3.842 g 及び m-キシリレンジアミン 0.843 g を加え、20 °C で 2~4 時間攪拌して反応させポリアミック酸を得た。

次に、このポリアミック酸に NMP 15.37 g を加え希釈した後、無水酢酸 4.113 g、ビリジン 15.33 g およびベンゼン 3.01 ml を加えて、55 °C で 4 時間反応させ感光性ポリイミドを得た。

この発明のパターン形成法においては、前述のリンスを行った後、最後に、前記リンス液から取り出された光硬化ポリイミドパターン層を有する基板を、高温で加熱処理することにより、パターン層を形成するものである。

前記の加熱処理における処理温度は、150 ~ 250 °C、好ましくは 180 ~ 230 °C 程度であり、その処理時間は、10 ~ 60 分間程度であることが、前記のパターン層中に含有されているリンス液の除去などの点において、好ましい。

前記の加熱処理における処理温度が低くなり過ぎると、パターン層中に溶媒が残存したり、パターン層のエッジ部分が滑らかにならないことがあるので好ましくない。

なお、加熱処理における処理温度は、必要であれば、上記の処理温度の上限よりさらに高い温度（例えば、250 ~ 400 °C 程度）にすることもでき、その場合には、光硬化ポリイミドからなるパターン層の機械物性をさらに向上させることができる場合がある。

得られた感光性ポリイミド粉末を、核ボリイミド粉末 0.5 g / NMP 100 ml の溶液とし、30 °C での溶液粘度を測定し、対数粘度を算出したところ、その感光性ポリイミドの対数粘度が 0.38 であった。

前記の感光性ポリイミド粉末 1.00 g を NMP 4.0 g に溶解させた後、2,6-ジ-(4-アセトペニズル)-4-メチルシクロヘキサン 0.08 g を加え、感光性ポリイミド溶液 (A) を調製した。

また、前記の感光性ポリイミド粉末 1.00 g を NMP 5.0 g に溶解させた後、ジニチルキサントン 0.045 g と、ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル 0.063 g を加え、感光性ポリイミド溶液 (B) を調製した。

実施例 1

ガラス基板上に、製造例 1 で得られた感光性ポリイミド溶液 (A) をスピンドルコーターを用いて塗布し、塗膜を 55 °C で 30 分間乾燥させて、感光性ポリイミド層 (膜) を形成した。

次いで、感光性ポリイミド層に所定のモードの不

ガバターンを介して高圧水銀ランプにより紫外線（5mw/cm²）を40秒間照射し、前記の感光性ボリイミド層を露光した。

次いで、NMP／ジグライム／エタノール（混合容量比=5:2:3）の混合液からなる現像液中に、上記の露光された感光性ボリイミド層を有する基板を2分間浸漬し、続いて、別に調製しておいたNMP／モノメタノールアミン／イソプロピルアルコール（混合容量比=1:2:7）の混合液からなるリシス液中に「現像されたバターン層を有する基板」を30秒間浸漬した。

最後にリシス液から取り出した基板をエタノールで洗浄した後、得られたバターン層を有する基板を、160°Cで30分間、続いて、230°Cで30分間熱処理し、鮮明な光硬化ボリイミドからなるバターン層を得た。

前記の基板上のバターン層を表面粗さ計（東京精密機器）により測定したところ、その膜厚は、2.7μmであった。

また、前記の基板上のバターン層を走査型電子

顕微鏡で観察したところ、そのバターン層のエッジ部分は、基板に対して垂直ではなく基板に対して約80°の角度で傾斜しており、その斜面が滑らかであった（第3図参照）。

実施例2

基板をリシス液中に浸漬する時間を1分間にしてほかは、実施例1と同様にして行い、光硬化されたボリイミドからなるバターン層を形成した。

その基板上のバターン層について、実施例1と同様の測定および観察をしたところ、そのバターン層は、膜厚が2.7μmであり、しかも、バターン層のエッジ部分が基板に対して垂直ではなく、基板に対して約70°の角度で傾斜しており、その斜面が滑らかであった（第4図参照）。

実施例3

感光性ボリイミド溶液（A）を、感光性ボリイミド溶液（B）に変えて、紫外線を200秒間照射したほかは、実施例1と同様に行い、鮮明な光硬化ボリイミドからなるバターン層を得た。

その基板上のバターン層について、実施例1と

同様の測定および観察をしたところ、そのバターン層は、膜厚が1.0μmであり、しかも、バターン層のエッジ部分が基板に対して垂直ではなく、基板に対して約45°の角度で傾斜しており、その斜面が滑らかであった（第5図参照）。

比較例1

リシス液として、エタノール液（濃度：100重量%）のみからなるリシス液を使用して、基板のリシスをしたほかは、実施例3と同様の方法で光硬化ボリイミドからなるバターン層を基板上に形成した。

その基板上のバターン層について、実施例1と同様の測定および観察をしたところ、そのバターン層は、膜厚が1.0μmであり、しかも、バターン層のエッジ部分が基板に対してほぼ垂直となっており、その垂直面が滑らかではなかった（第6図参照）。

（本発明の作用効果）

この発明の方法によって、基板上に感光性ボリイミドの光硬化層からなるバターンを形成すれば、

基板上に形成されたバターン状の感光性ボリイミド光硬化層が、その周辺部において、基板から適当な傾斜（基板表面に対して、約30～85、特に40～80°の角度）を有して立ち上がっており、しかも角がまるみをおび（Rがつく）、湾曲化しており、基板表面とバターン層とで急激な段差を生じていないので、そのバターン層上にさらに配線を行ってもその配線がバターン層と接触して断線することが実質的になく、多層配線板を容易に製造することが可能となるのである。

また、本発明のリシス液は、感光性ボリイミド層を露光してバターン状に光硬化して、次いで、未硬化部分を現像液で現像した後に、基板上のバターン状光硬化層をリシスすると、前述のようにバターン状光硬化層の周辺部の側壁（基板から立ち上がっている壁）に適当な傾斜を与えるしかも問題となる角をなくしてしまうでき、基板表面とバターン層上で急激な段差を形成することがないという作用効果を有している。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、放電加工の方法によって基板上にバターン状の導通路を形成した半導体チップを拡大して示す断面図である。

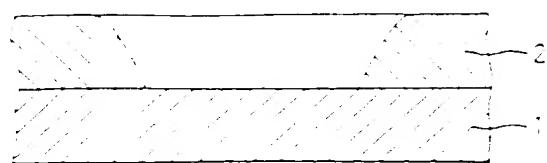
第2図は、放電加工の方法によって基板上にバターン状の導通路を形成した半導体チップを拡大して示す断面図である。

第3～第5図は、この発明の実施例1～3におけるバターン状の導通路によって構成されたバターン層のエッジ部分を、走査型電子顕微鏡で観察した結果を拡大して示す図である。

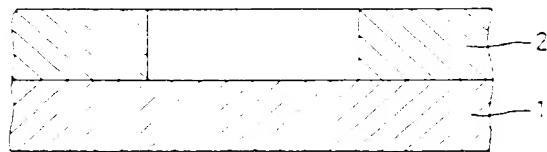
第6図は、比較例1で導かれたバターン層のエッジ部分を、走査型電子顕微鏡で観察した結果を拡大して示す図である。

特許主請求人：宇部興産株式会社

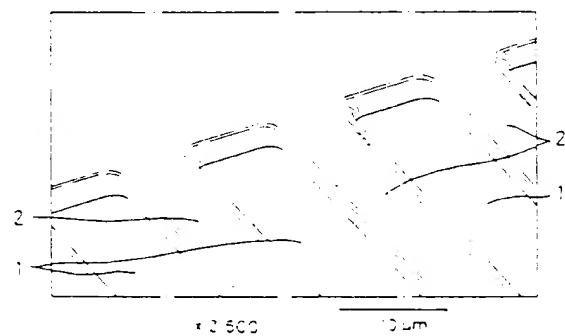
第 1 図



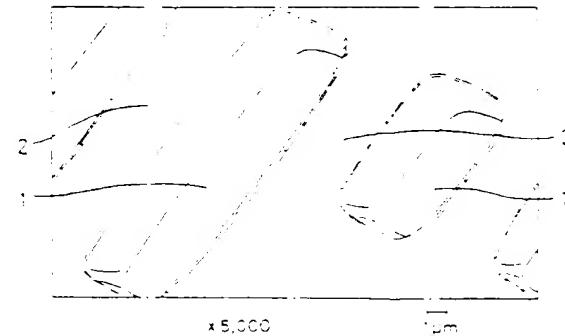
第 2 図



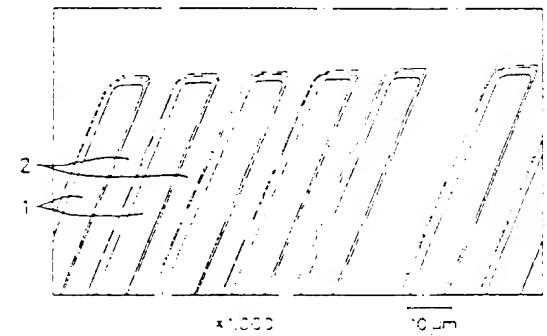
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

